

特開平10-29894

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C30B 29/06	502		C30B 29/06	502 H
15/04			15/04	
H01L 21/208			H01L 21/208	P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-183908	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月15日	(71) 出願人	000233505 日立東京エレクトロニクス株式会社 東京都青梅市藤橋3丁目3番地の2
		(72) 発明者	北野 学 東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内
		(72) 発明者	国広 幸治 東京都青梅市藤橋3丁目3番地2 日立東京エレクトロニクス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 筒井 大和

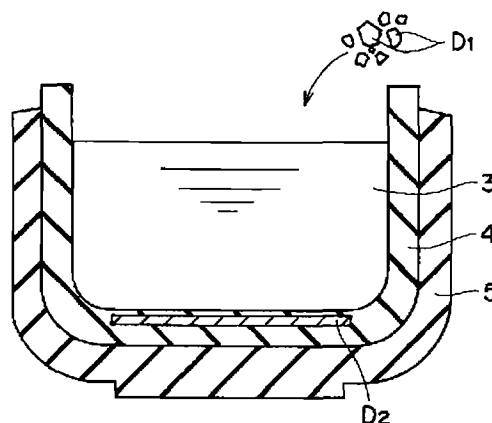
(54) 【発明の名称】 単結晶シリコンの比抵抗調整方法および単結晶シリコン製造装置

(57) 【要約】

【課題】 単結晶シリコンの比抵抗を目的範囲内に制御しながら引き上げる。

【解決手段】 添加された第1のドーパントD<sub>1</sub> による単結晶シリコンの比抵抗の低下を打ち消す第2のドーパントD<sub>2</sub> を、シリコン融液3の収容された石英坩堝4の底部の、単結晶シリコンの比抵抗が低下して目的範囲を逸脱するときにシリコン融液3中に溶出する深さ位置に含有させる。

図 2



3 : シリコン融液  
4 : 石英坩堝  
D<sub>1</sub> : 第1のドーパント  
D<sub>2</sub> : 第2のドーパント

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 のドーパントの添加されたシリコン融液に種結晶を浸してこれを引き上げながら単結晶シリコンを成長させ、前記第 1 のドーパントにより前記単結晶シリコンの比抵抗が低下して目的範囲を逸脱するときはこの比抵抗を上昇させる第 2 のドーパントを前記シリコン融液中に溶出させて当該単結晶シリコンの比抵抗を調整することを特徴とする単結晶シリコンの比抵抗調整方法。

【請求項 2】 坩堝の中のシリコン融液に種結晶を浸し、前記種結晶と前記坩堝とを相互に反対方向に回転させながら前記種結晶を引き上げて単結晶シリコンを成長させる単結晶シリコン製造装置であって、添加された第 1 のドーパントによる前記単結晶シリコンの比抵抗の低下を打ち消す第 2 のドーパントが、前記坩堝の、前記単結晶シリコンの比抵抗が低下して目的範囲を逸脱するとき前記シリコン融液中に溶出する深さ位置に含有されていることを特徴とする単結晶シリコン製造装置。

【請求項 3】 請求項 2 記載の単結晶シリコン製造装置において、前記第 2 のドーパントは前記坩堝の底部に含有されていることを特徴とする単結晶シリコン製造装置。

【請求項 4】 坩堝の中のシリコン融液に種結晶を浸し、前記種結晶と前記坩堝とを相互に反対方向に回転させながら前記種結晶を引き上げて単結晶シリコンを成長させる単結晶シリコン製造装置であって、添加された第 1 のドーパントによる前記単結晶シリコンの比抵抗の低下を打ち消す第 2 のドーパントが、前記単結晶シリコンの比抵抗が低下して目的範囲を逸脱するとき前記シリコン融液中に溶出する深さ位置に含有された比抵抗調整材、を前記シリコン融液中に有することを特徴とする単結晶シリコン製造装置。

【請求項 5】 請求項 2、3 または 4 記載の単結晶シリコン製造装置において、前記第 1 のドーパントはホウ素、ガリウム、インジウムまたはアルミニウムであり、前記第 2 のドーパントはアンチモン、ヒ素またはリンであることを特徴とする単結晶シリコン製造装置。

【請求項 6】 請求項 2、3 または 4 記載の単結晶シリコン製造装置において、前記第 1 のドーパントはアンチモン、ヒ素またはリンであり、前記第 2 のドーパントはホウ素、ガリウム、インジウムまたはアルミニウムであることを特徴とする単結晶シリコン製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は単結晶シリコンの製造技術に関し、特に、CZ 法（チョクラルスキー法）にて得られる単結晶シリコンの比抵抗のコントロールに適用して有効な技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 単結晶シリコンの製造技術としては、C

Z 法や FZ 法（フローティングゾーン法）が知られているが、半導体装置に使用される比抵抗の低いシリコンウェハを得ようとするときには、CZ 法を用いるのが一般的である。ここで CZ 法とは、石英製の坩堝の中で多結晶シリコンを溶融してシリコン融液とし、このシリコン融液中に種結晶を浸して該種結晶と坩堝とを相互に反対方向に回転させながら引き上げて、単結晶シリコンを成長させる方法である。

【0003】 このような単結晶シリコン製造に関する技術を詳しく記載している例としては、たとえば、大日本図書（株）発行、「シリコン LSI と化学」（1993 年 10 月 10 日発行）P78～P83 がある。

【0004】 該刊行物にも記載されているように、CZ 法によるシリコン成長では、単結晶シリコンの比抵抗を目的の範囲内にコントロールするために、シリコン融液に III 価、V 価の不純物原子であるドーパントを意図的に添加している。

【0005】 このドーパントは、CZ 法に不可避の偏析現象（＝融液が凝固するとき、融液中の不純物が固体結晶中に取り込まれる現象）により単結晶成長時に一定の比率で結晶中に入る。このときの結晶中の不純物濃度（ $C_s$ ）は、 $C_s = k C_L$ （ $k$ ：偏析係数、 $C_L$ ：融液中の不純物濃度）で表される。

【0006】 比抵抗を低下させる不純物濃度は引き上げられた単結晶シリコンの長さ方向に上昇する。したがって、図 7 に示すように、その比抵抗は引き上げ開始位置が最も高く、長さ方向に減少する。そして、一般的には、引き上げの最終段階に位置する部分では、比抵抗が目的範囲を逸脱して低くなっている。たとえば、図示する場合においては、目的とする比抵抗の範囲が  $12 \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$  の場合、使用可能な部分は先端から約 72cm のところまで、固化率（融液の固化比率）で 66% のところになる。そして、それ以上引き上げると、比抵抗が規定レベルにない単結晶シリコンが製造される。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このように、CZ 法による単結晶シリコンの製造においては、比抵抗を目的とする狭い範囲にコントロールしつつ長く引上げることが困難である。これでは生産効率が悪く、コストアップの原因となる。

【0008】 そこで、本発明の目的は、単結晶シリコンの比抵抗を目的範囲内に制御しながら引き上げることのできる技術を提供することにある。

【0009】 本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、次のとおりである。

【0011】すなわち、本発明による単結晶シリコンの比抵抗調整方法は、第1のドーパントの添加されたシリコン融液に種結晶を浸してこれを引き上げながら単結晶シリコンを成長させ、第1のドーパントにより単結晶シリコンの比抵抗が低下して目的範囲を逸脱するときに比抵抗を上昇させる第2のドーパントをシリコン融液中に溶出させて当該単結晶シリコンの比抵抗を調整するものである。

【0012】また、本発明による単結晶シリコン製造装置は、坩堝の中のシリコン融液に種結晶を浸し、この種結晶と坩堝とを相互に反対方向に回転させながら種結晶を引き上げて単結晶シリコンを成長させるもので、添加された第1のドーパントによる単結晶シリコンの比抵抗の低下を打ち消す第2のドーパントが、坩堝の、単結晶シリコンの比抵抗が低下して目的範囲を逸脱するときにシリコン融液中に溶出する深さ位置に含有されたものである。

【0013】この単結晶シリコン製造装置において、第2のドーパントは坩堝の底部に含有させることが望ましい。

【0014】本発明による単結晶シリコン製造装置は、坩堝の中のシリコン融液に種結晶を浸し、種結晶と坩堝とを相互に反対方向に回転させながら種結晶を引き上げて単結晶シリコンを成長させるもので、添加された第1のドーパントによる単結晶シリコンの比抵抗の低下を打ち消す第2のドーパントが、単結晶シリコンの比抵抗が低下して目的範囲を逸脱するときにシリコン融液中に溶出する深さ位置に含有された比抵抗調整材、をシリコン融液中に有するものである。

【0015】これらの単結晶シリコン製造装置において、第1のドーパントにはホウ素、ガリウム、インジウムまたはアルミニウムを、第2のドーパントにはアンチモン、ヒ素またはリンを用いることができる。また、その逆に、第1のドーパントにはアンチモン、ヒ素またはリンを、第2のドーパントにはホウ素、ガリウム、インジウムまたはアルミニウムを用いることができる。

【0016】上記した手段によれば、偏析現象により単結晶シリコンの比抵抗が目的とする範囲を逸脱するときに、添加された第1のドーパントによる比抵抗の低下を打ち消す第2のドーパントがシリコン融液中に溶出されるので、単結晶シリコンの長さ方向の比抵抗を目的範囲内に制御しながら引き上げることができる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、実施の形態を説明するための全図において同一の部材には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0018】（実施の形態1）図1は本発明の一実施の形態である単結晶シリコン製造装置を示す断面図、図2はその単結晶シリコン製造装置に用いられた坩堝を示す

断面図、図3は図1に単結晶シリコン製造装置により得られる単結晶シリコンの比抵抗を表すグラフである。

【0019】図1に示すように、本実施の形態による単結晶シリコン製造装置はCZ法によりたとえば直径6インチの単結晶シリコン1を製造するものであり、下方に位置する引上げ炉2内の中央部には、内部に多結晶シリコンのシリコン融液3が収容された石英坩堝（坩堝）4が位置している。なお、単結晶シリコン1の径は6インチに限定されるものではない。

【0020】石英坩堝4は、約1450℃という高温による変形を防止するために、黒鉛坩堝（坩堝支持部材）5に包囲されている。また、単結晶シリコンの比抵抗を所定の値、たとえば12～6Ω・cmにコントロールするため、シリコン融液にはV価の不純物原子であるたとえばP（リン）、As（ヒ素）、Sb（アンチモン）などの第1のドーパントD<sub>1</sub>が添加されている（図2参照）。したがって、得られる単結晶シリコンはn型となる。なお、比抵抗値は自由に設定されるものであり、12～6Ω・cmに拘束されるものではない。

【0021】黒鉛坩堝5の底面の中心部には回転機構に加えて上昇機構をも有する坩堝軸6が下方に延びて取り付けられている。これにより、単結晶シリコン1の成長段階においてシリコン融液3の液面が一定位置に保持され、液面付近の温度分布が均一化されるようになっている。

【0022】黒鉛坩堝5の外周位置には、石英坩堝4内のシリコン融液3を加熱して一定温度に保つためのヒータ7、およびこのヒータ7の熱が外部へ発散することを防止するための遮蔽板8が配置されている。

【0023】引上げ炉2の上部には、シリコン融液3から発生するSiO<sub>2</sub>粉9を排出するためのキャリアガスであるアルゴン10を供給するガス供給口11が開設されている。下部に設けられた排出口12には真空ポンプが接続されており、シリコン融液3からのSiO<sub>2</sub>粉9は下方に流れて排出口12へ吸引される。そして、強制的に外部に排出される。

【0024】ガス供給口11の近傍には、単結晶シリコン1が液面をつり上げて作るメニスカス部からの光の位置移動を直径の増減として光学的に検出し、成長する単結晶シリコン1の直径を一定に制御する光センサ13が設けられている。

【0025】そして、引上げ炉2の上方には、この引上げ炉2に開口した結晶取出部14が、さらにその上方には、種結晶15を回転させながら引き上げるワイヤ巻取り装置16が設けられている。このワイヤ巻取り装置16の回転方向は、黒鉛坩堝5に取り付けられた坩堝軸6の回転方向とは逆になっている。これにより、単結晶シリコン1は円周方向のムラが抑制され、且つ真円に近い状態で引き上げられるようになる。

【0026】結晶取出部14には、引き上げられた単結

晶シリコン1を側方から取り出すための開閉扉17が設けられるとともに、単結晶シリコン1から発生するSiO<sub>2</sub>粉9を排気口18から排出するキャリアガスとしてのアルゴン10を供給するガス供給口19が開設されている。ワイヤ巻取り装置16は、ワイヤ20によってシリコン融液3に対して垂直に設けられた種結晶ホルダ21に保持された種結晶15を多結晶シリコンのシリコン融液3の中に浸して回転させながら、たとえば約1.0mm/minの平均速度で引き上げるものであり、これによって種結晶15に続いて単結晶シリコン1が成長することになる。そして、得られた単結晶シリコン1のインゴットは、結晶取出部14の開閉扉17から取り出される。

【0027】ここで、このような単結晶シリコン製造装置の石英坩堝4を図2に示す。

【0028】図示するように、石英坩堝4の底部には、内側底面から深さ270～275μmの位置に第2のドーパントD<sub>2</sub>が層構造で含有されている。この第2のドーパントD<sub>2</sub>は、第1のドーパントD<sub>1</sub>がドナーであることから、アクセプタであるIII価の不純物原子のたとえばB（ホウ素）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Al（アルミニウム）などにより構成されており、Bの場合では $1.6 \times 10^{19}$ 個含有されている。なお、第1のドーパントD<sub>1</sub>にアクセプタを用いた場合には、第2のドーパントD<sub>2</sub>にはドナーが適用される。また、第2のドーパントD<sub>2</sub>は必ずしも層構造である必要はなく、たとえば点在された状態でもよい。

【0029】シリコン融液3にはドナーである第1のドーパントD<sub>1</sub>が添加されている。したがって、引き上げられる単結晶シリコン1（図1）の比抵抗は、目的の範囲内に調整される。しかし、偏析現象により融液中の不純物が結晶中に取り込まれる偏析現象により、次第に比抵抗は低下して行く。一方、このような一連の結晶育成の過程において、シリコン融液3を収容している石英坩堝4は、その内面が一定速度、つまり $10^{-6}$ g/cm<sup>2</sup>・sec程度の速度でシリコン融液3中に溶出している。したがって、溶出が進行して行くと、ある時点で底面に含有された第2のドーパントD<sub>2</sub>がシリコン融液3中に溶け出す。ここで、III価の不純物原子である第2のドーパントD<sub>2</sub>はV価の不純物原子である第1のドーパントD<sub>1</sub>による比抵抗の低下を打ち消すように作用するので、第2のドーパントD<sub>2</sub>が溶出を開始すると、比抵抗は上昇に転じることになる。

【0030】本実施の形態では、石英の溶解速度から第2のドーパントD<sub>2</sub>の溶出タイミングを調整するようにし、単結晶シリコン1の比抵抗が偏析により目的範囲の下限であるたとえば $6 \Omega \cdot \text{cm}$ を逸脱しそうになったときにシリコン融液3へ溶出が開始される位置に含有されている。そして、その位置が、前述のように石英坩堝4の底面の内側から深さ270～275μmとなっている。但し、第2のドーパントD<sub>2</sub>の溶出タイミングは単結晶シ

リコン1の引き上げ速度、石英坩堝4と種結晶15との相対的な回転速度など諸条件によって変動するものと考えられるので、装置個々によって含有位置は異なってくる。したがって、本実施の形態の深さに限定されるものではない。なお、第2のドーパントD<sub>2</sub>の含有量はシリコン融液3中に添加された相反する導電性の第1のドーパントD<sub>1</sub>の含有量に応じて決定されている。

【0031】ここで、図示する場合には、第2のドーパントD<sub>2</sub>は石英坩堝4の底面に含有されているが、側面に含有させることもできる。但し、シリコン融液3の液面は結晶成長とともに石英坩堝4の底に向かって移動するので、含有位置が移動液面の上方になると溶出自体が不可能になる。したがって、第2のドーパントD<sub>2</sub>を側面に含有させる場合には、固化率を考慮に入れ、引き上げ終了後でもシリコン融液3が残存している位置とすることが必要である。なお、本実施の形態のように底面に含有させた場合にはこのような配慮は不要になる。

【0032】このような構造を有する装置を用いれば、単結晶シリコン1は次のようにして引き上げられる。

【0033】先ず、多結晶シリコンをたとえば55kg程度石英坩堝4に充填し、ヒータ7で加熱してシリコン融液3とする。また、たとえば比抵抗 $12 \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$ のn型の単結晶シリコン1を得るため、第1のドーパントD<sub>1</sub>としてV価の不純物原子であるたとえばPを所定量添加する。なお、石英坩堝4の底面の前述した深さ位置には、第2のドーパントD<sub>2</sub>としてIII価の不純物原子であるたとえばBが層構造で含有されている。

【0034】そして、種結晶15をシリコン融液3中に浸漬し、これを石英坩堝4と反対方向に回転させながら平均引き上げ速度たとえば1.0mm/minにて引き上げる。

【0035】図3に示すように、引き上げ開始直後の単結晶シリコン1の比抵抗は $12 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度になるが、引き上げが進行して長さが長くなると偏析現象により次第に低下して行く。また、石英坩堝4は所定速度でシリコン融液3中に溶出している。

【0036】そして、単結晶シリコン1の比抵抗が目的範囲の下限である $6 \Omega \cdot \text{cm}$ を逸脱する前に、本実施の形態の場合には、比抵抗が $8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度にまで低下したときに（このときの単結晶シリコン1の長さは42cm、固化率は40%である）、底面の第2のドーパントD<sub>2</sub>がシリコン融液3中に溶け出す。すると、図示するように、比抵抗の減少傾向が増加に転じる。

【0037】破線で示すように、第2のドーパントD<sub>2</sub>がシリコン融液3中に溶出されない場合には、単結晶シリコン1の長さ72cm、固化率66%程度で比抵抗は $6 \Omega \cdot \text{cm}$ を下回る。これに対して、本装置では、さらに引き上げを継続しても、つまり長さ72cm、固化率66%以上となっても、比抵抗は目的範囲を逸脱することなく $12 \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$ にコントロールされる。

【0038】このように、本実施の形態の単結晶シリコ

ン 1 の製造技術によれば、偏析現象により単結晶シリコン 1 の比抵抗が目的とする範囲を逸脱するときに、添加された第 1 のドーパント  $D_1$  による比抵抗の低下を打ち消す第 2 のドーパント  $D_2$  をシリコン融液 3 中に溶出させるようにしている。したがって、単結晶シリコン 1 の長さ方向の比抵抗を目的範囲内に制御しながら引き上げることが可能になる。

【0039】（実施の形態 2）図 4 は本発明の他の実施の形態である単結晶シリコン製造装置に用いられた坩堝を示す断面図、図 5 は図 4 の坩堝内にある比抵抗調整材

を示す斜視図である。

【0040】本実施の形態では、石英坩堝 4 に収容されたシリコン融液 3 中に板状の比抵抗調整材 2 2 が浸漬されたものである。この比抵抗調整材 2 2 はたとえば石英により形成され、シリコン融液 3 に添加される第 1 のドーパント  $D_1$  に対して実施の形態 1 と同じ関係にある第 2 のドーパント  $D_2$  が内部に含有されている。

【0041】この第 2 のドーパント  $D_2$  は、比抵抗調整材 2 2 の一方側の面からたとえば深さ 270 ~ 275  $\mu\text{m}$  の位置に含有され、前述した実施の形態と同様に、比抵抗

がたとえば  $8\Omega \cdot \text{cm}$  程度にまで低下したときにシリコン融液 3 中に溶出するようになっている。

【0042】このように、第 2 のドーパント  $D_2$  の含有された比抵抗調整材 2 2 をシリコン融液 3 に浸漬し、第 2 のドーパント  $D_2$  を所定のタイミングでシリコン融液 3 中に溶出させるようにしても、単結晶シリコン 1 の比抵抗を目的範囲内に制御することが可能になる。

【0043】以上、本発明者によってなされた発明をその実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸

脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

【0044】たとえば、実施の形態 2 における比抵抗調整材 2 2 は板状のものであるが、本発明においてはこのような形状に限定されるものではなく、種々の形状とすることができる。たとえば図 6 に示す場合においては、円筒状の比抵抗調整材 2 3 であり、これに第 2 のドーパント  $D_2$  が含有されている。

【0045】

【発明の効果】本願において開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば以下のとおりである。

【0046】(1). すなわち、本発明の単結晶シリコンの製造技術によれば、偏析現象により単結晶シリコンの比抵抗が目的とする範囲を逸脱するときに、添加された第 1 のドーパントによる比抵抗の低下を打ち消す第 2 のドーパントがシリコン融液中に溶出される。したがって、単結晶シリコンの長さ方向の比抵抗を目的範囲内に制御

しながら引き上げることができる。

【0047】(2). 前記した(1)により、生産効率が向上してコストダウンを図ることが可能になる。

【0048】(3). 任意の量の第 1 のドーパントをシリコン融液中に添加することが可能であるので、リチャージ法や連続チャージ法による引上げ時の不純物添加にも利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態 1 による単結晶シリコン製造装置を示す断面図である。

【図 2】図 1 の単結晶シリコン製造装置に用いられた坩堝を示す断面図である。

【図 3】図 1 に単結晶シリコン製造装置により得られる単結晶シリコンの比抵抗を表すグラフである。

【図 4】本発明の実施の形態 2 による単結晶シリコン製造装置に用いられた坩堝を示す断面図である。

【図 5】図 4 の坩堝内にある比抵抗調整材を示す斜視図である。

【図 6】本発明のさらに他の実施の形態である変形例としての比抵抗調整材を示す斜視図である。

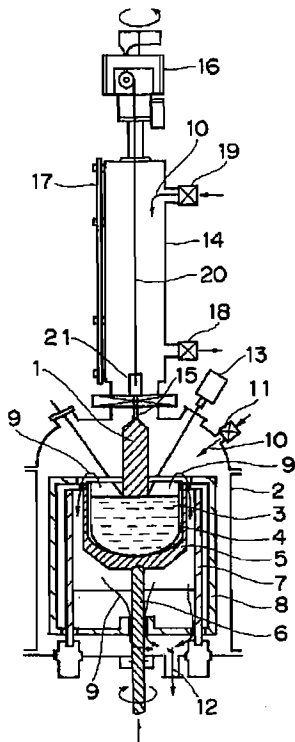
【図 7】従来技術により得られる単結晶シリコンの比抵抗を表すグラフである。

【符号の説明】

- 1 単結晶シリコン
- 2 引上げ炉
- 3 シリコン融液
- 4 石英坩堝（坩堝）
- 5 黒鉛坩堝（坩堝支持部材）
- 6 坩堝軸
- 7 ヒータ
- 8 遮蔽板
- 9 SiO 粉
- 10 アルゴン
- 11 ガス供給口
- 12 排出口
- 13 光センサ
- 14 結晶取出部
- 15 種結晶
- 16 ワイヤ巻取り装置
- 17 開閉扉
- 18 排気口
- 19 ガス供給口
- 20 ワイヤ
- 21 種結晶ホルダ
- 22 比抵抗調整材
- 23 比抵抗調整材
- $D_1$  第 1 のドーパント
- $D_2$  第 2 のドーパント

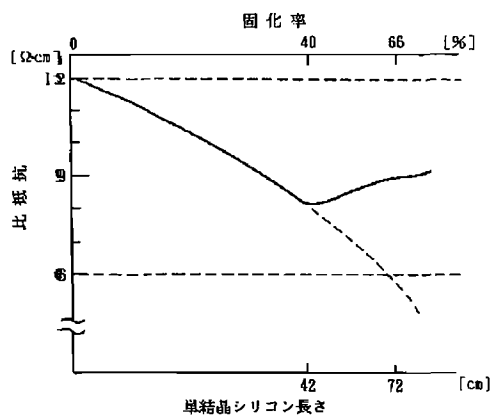
【図1】

図 1



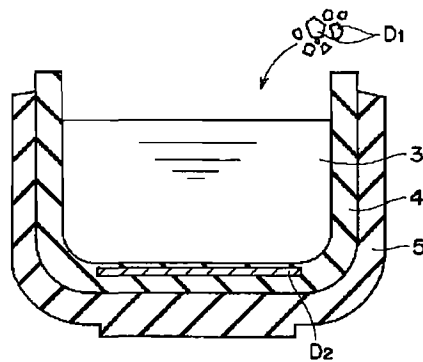
【図3】

図 3



【図2】

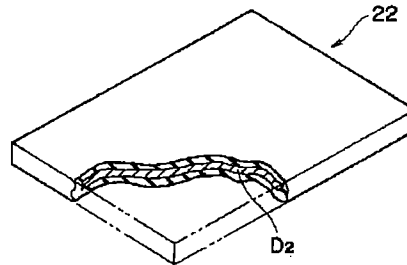
図 2



3: シリコン融液  
4: 石英坩堝  
D<sub>1</sub>: 第1のドーパント  
D<sub>2</sub>: 第2のドーパント

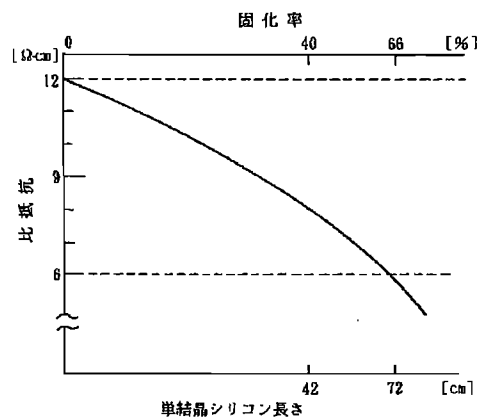
【図5】

図 5



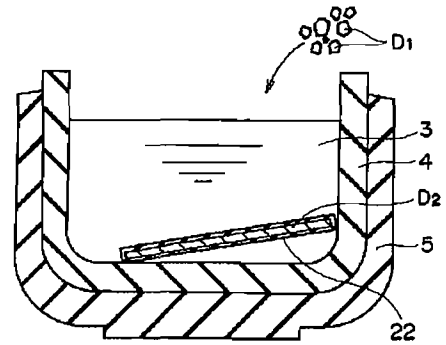
【図7】

図 7



【図4】

図 4



【図6】

図 6

